

corr. to JP 4-211444



US005164438A

United States Patent [19]

Umeyama et al.

[11] Patent Number: 5,164,438
[45] Date of Patent: Nov. 17, 1992

[54] RESIN COMPOSITION HAVING OXYGEN
BARRIER QUALITY

[75] Inventors: Hiroshi Umeyama; Toshikazu Katoh;
Katsuhiko Kimura; Katsuyuki Ohno;
Tatuo Furuse, all of Tokyo, Japan

[73] Assignee: Toppan Printing Co., Ltd., Tokyo,
Japan

[21] Appl. No.: 736,872

[22] Filed: Jul. 29, 1991

[51] Int. Cl.⁵ C08K 5/04

[52] U.S. Cl. 524/398; 524/399;
525/56; 525/57; 525/58; 525/61; 525/370

[58] Field of Search 524/398, 399; 525/56,
525/57, 58, 61, 370

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,674,768 7/1972 Allum et al. 525/61
3,890,267 6/1975 Fukushima et al. 525/130 X
3,914,463 10/1975 Mercurio et al. 525/58 X
3,992,487 11/1976 Hemmerich et al. 525/55 X
4,602,062 7/1986 Larkin 525/61
4,835,214 5/1989 Shepherd et al. 525/58
4,931,488 6/1990 Chiquet 524/398 X

Primary Examiner—Bernard Lipman

Assistant Examiner—J. M. Reddick

Attorney, Agent, or Firm—Armstrong & Kubovcik

[57]

ABSTRACT

The saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer is mixed with an oxidation catalyst to provide a resin composition having improved oxygen barrier quality. For better formability, the composition may be mixed or laminated with another thermoplastic resin such as a polyester.

7 Claims, No Drawings

5110
- VOT in one layer
+ 2.00

As per
P. 101
102

RESIN COMPOSITION HAVING OXYGEN BARRIER QUALITY

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to a resin composition having oxygen barrier quality.

The saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer is thermoplastic and can be shaped by various methods including melt extrusion molding, injection molding and blow molding. In addition, this product has excellent oxygen barrier quality and hence is used extensively in packaging films, bottles, etc. However, even such saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer does not completely prevent oxygen permeation and permits a certain amount of permeation. It is therefore desired to develop a material that uses the saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer and which yet has better oxygen barrier quality.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention has been accomplished under these circumstances and has as an object providing a resin composition having better oxygen barrier quality.

This object of the present invention can be attained by a resin composition having oxygen barrier quality that comprises the saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer (EVOH) and an oxidation catalyst.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The oxidation catalyst used in the present invention may be of any type that promotes the oxidation of EVOH in such a way that EVOH reacts with the oxygen that would otherwise permeate through EVOH, thereby improving its oxygen barrier quality. Preferred examples of such oxidation catalyst are metal catalysts that comprise compounds of transition metals. Transition metals would work as an oxidation catalyst as oxygen reacts with EVOH in the process of transition of metal ions from an oxidized state to a reduced state and vice versa. Preferred transition metals include Co, Mn, Fe, Cu, Ni, Ti, V and Cr, with Co being particularly preferred. Compounds of those metals may be salts with organic acids. Exemplary salt forming organic acids include stearic acid, acetylacetic acid, dimethyldithiocarbamic acid, linoleic acid and naphthenic acid.

Aluminum compounds can also be used as an oxidation catalyst for the principal reason of low price.

The composition of the present invention may be shaped per se but for better formability, it is desirably used in combination with other thermoplastic resins such as polyolefin resins (e.g. polyethylene and polypropylene), polyester resins, polyvinyl chloride resin and polyvinylidene chloride resin. If such resins are to be used, EVOH preferably accounts for at least 4 wt % of the total resin content.

The composition of the present invention desirably contains the oxidation catalyst in such an amount that at least 0.001×10^{-2} part by weight, preferably at least 0.01×10^{-2} part by weight, of a metal element is present per part by weight of EVOH. Other thermoplastic resins, if used at all, may be present in amounts of up to 100 parts by weight.

The composition of the present invention which optionally contains thermoplastic resins other than EVOH can be shaped by known thermal forming methods such

as melt extrusion molding. Sheets of pipes can be formed by melt extrusion molding. Sheetting can be used as lids on bags or containers for packaging foods and other materials. Piping may be cut at both ends, which are fitted with metallic or resin lids to make containers. The composition can also be shaped by injection molding, which is a well-known technique for shaping containers, etc. If desired, bottles may be formed by blow molding. Parisons or preforms for use in blow molding can be formed by the above-described melt extrusion molding or injection molding.

Whichever of those forming methods may be used, a layer of another thermoplastic resin may be provided on one or both sides of the shaped part of the composition of the present invention. Examples of such optional thermoplastic resins include polyesters, polyolefins, polyamides, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyacrylonitrile, polycarbonate, and modified products of these resins.

The following examples are provided for the purpose of further illustrating the present invention but are in no way to be taken as limiting.

EXAMPLE 1

One part by weight of EVOH having an ethylene content of 47 mol % and a saponification degree of at least 96% was mixed with cobalt (II) stearate in an amount of 0.025×10^{-2} part by weight in terms of cobalt element and 25 parts by weight of a polyester. The mixture was injection-molded at a resin temperature of 270° C. to make a preform. The preform was stretched and blow-molded to produce bottle sample No. 1. The resin temperature during the blow molding was ca. 90° C. and the stretched ratio was 1.9 (bottle height/preform height) and 3.0 (bottle diameter/preform diameter). The bottle had an average wall thickness of 0.3 mm, a capacity of 900 ml and a surface area of 0.058 m².

EXAMPLE 2

Bottle sample No. 2 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt (II) stearate was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of cobalt element.

EXAMPLE 3

Bottle sample No. 3 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that the preform was prepared by injection molding a mixture of one part by weight of EVOH, 0.1×10^{-2} part by weight in terms of cobalt element of cobalt (II) stearate and 100 parts by weight of a polyester at a resin temperature of 270° C.

EXAMPLE 4

Bottle sample No. 4 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by aluminum acetylacetonate that was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of aluminum element.

EXAMPLE 5

Bottle sample No. 5 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by aluminum stearate that was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of aluminum element.

3

EXAMPLE 6

Bottle sample No. 6 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by aluminum stearate that was used in such an amount as to provide 0.75×10^{-2} part by weight of aluminum element.

EXAMPLE 7

Bottle sample No. 7 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by iron (III) dimethyldithiocarbamate that was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of iron element.

amount as to provide 0.01×10^{-2} part by weight of aluminum element.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

Comparative sample No. 2 was produced by repeating the procedure of Example 8 except that no oxidation catalyst was used.

The oxygen permeabilities of bottle sample Nos. 8 and 9 and comparative sample No. 2 were measured by the Mocon method at predetermined times and the results are shown in Table 2 below, in which only the metal component is shown for the oxidation catalysts and the values of oxygen permeability are shown in milliliters per square meter at one atmosphere (ml/m²-atm).

TABLE 2

Sample No.	Catalyst	Metal concentration, $\times 10^{-2}$ part	Oxygen permeability					
			1 day	1 wk	2 wk	1 mo.	2 mo.	4 mo.
8	Co	0.01	0.81	0.55	0.52	0.60	0.57	0.51
9	Al	0.01	1.41	1.28	1.12	1.19	1.11	1.25
Comparison 2	—	—	1.50	1.52	1.47	1.61	1.54	1.51

COMPARATIVE EXAMPLE 1

Comparative sample No. 1 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that no oxidation catalyst was used.

The oxygen permeabilities of bottle sample Nos. 1-7 and comparative sample No. 1 were measured by the Mocon method at predetermined times and the results are shown in Table 1 below.

TABLE 1

Sample No.	Catalyst	Metal concentration, $\times 10^{-2}$ part	Oxygen permeability				
			1 day	2 wk	1 mo.	2 mo.	3 mo.
1	Co	0.025	4.78	4.26	—	—	—
2	Co	0.25	6.20	2.17	0.51	0.12	0.09
3	Co	0.1	7.83	7.48	—	—	—
4	Al	0.25	5.39	5.22	—	—	—
5	Al	0.25	6.61	5.65	—	—	—
6	Al	0.75	4.43	4.07	—	—	—
7	Fe	0.25	1.65	1.91	—	—	—
Comparison 1	—	—	8.30	8.31	8.37	8.26	8.29

In Table 1, only the metal component is shown for the oxidation catalysts and the values of oxygen permeability are shown in milliliters per square meter at one atmosphere. (ml/m²-atm).

EXAMPLE 8

A three-layered preform was prepared by multi-layer injection molding. The inner and outer layers were made of a polyester whereas the intermediate layer was made of a composition that was a mixture of one part by weight of EVOH and cobalt (III) stearate that was used in such an amount as to provide 0.01×10^{-2} part by weight of cobalt element. The preform was stretched and blow-molded to produce bottle sample No. 8. The bottle had oval cross-sectioned shape and had an average wall thickness of 0.48 mm (intermediate composition layer: 0.06 mm), a capacity of 250 ml and a surface area of 0.03 m².

EXAMPLE 9

Bottle sample No. 9 was produced by repeating the procedure of Example 8 except that cobalt stearate was replaced by aluminum stearate that was used in such an

EXAMPLE 10

A five-layered container was produced by multi-layer injection molding. The layer arrangement consisted, with the outermost layer mentioned first, of polypropylene/polyolefinic adhesive resin/composition of cobalt element/polyolefinic adhesive resin/polypropylene. The thickness of the intermediate composition layer was 0.06 mm and the total wall thickness was 1 mm. The container had a surface area of 0.018 m².

COMPARATIVE EXAMPLE 3

Comparative Sample No. 3 was produced by repeating the procedure of Example 10 except that no oxidation catalyst was used.

The oxygen permeabilities of bottle sample No. 10 and comparative sample No. 3 were measured by the Mocon method at predetermined times and the results are shown in Table 3 below.

TABLE 3

Bottle sample	Catalyst	Metal concentration, $\times 10^{-2}$ part	Oxygen permeability		
			5 days	1 mo.	8 mo.
10	Co	0.05	0.56	0.47	0.47
Comparison 3	—	—	0.79	0.82	0.72

In Table 3, only the metal component is shown for the oxidation catalyst and the values of oxygen permeability are shown in milliliters per square meter at one atmosphere (ml/m²-atm).

As is apparent from the foregoing description, the present invention is capable of providing EVOH-containing compositions having excellent oxygen barrier quality.

What is claimed is:

1. A resin composition having oxygen barrier quality that comprises an oxidation catalyst comprising a salt of an organic acid and a metal element selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and

Al and a saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer.

2. A resin composition according to claim 1 wherein the metal element is cobalt.

3. A resin composition according to claim 1 wherein the metal element is aluminum.

4. A resin composition according to claim 1 wherein the oxidation catalyst is contained in such an amount that a metal element is present in an amount of at least 0.001×10^{-2} part by weight per part by weight of the

saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer.

5. A resin composition according to claim 1 wherein the saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer is contained in an amount of at least 4 wt % of the total resin content.

6. A resin composition according to claim 1 which further contains a thermoplastic resin.

7. A resin composition according to claim 6 wherein the thermoplastic resin is a polyester resin.

* * * * *

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

com. US 5,164,438

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-211444

(43) 公開日 平成4年(1992)8月3日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D M	7107-4 J		
C 0 8 K 3/24				
5/09				
C 0 8 L 29/04				

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(2i) 出願番号	特願平3-47002	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月12日	(72) 発明者	梅村 浩 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-60720	(72) 発明者	木村 克彦 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)3月12日	(72) 発明者	加藤 俊一 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素バリアー性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 より酸素バリアー性の優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系組成物を提供する。

【構成】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と酸化触媒の混合物を用いることにより酸素バリアー性が向上する。成形加工性向上のため、ポリエステルを混合したり、ポリエステル等と積層することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と酸化触媒から成る酸素バリアー性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸素バリアー性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は熱可塑性であって、溶融押出成形、射出成形、中空成形等の方法で成形可能であり、しかも酸素バリアー性に極めて優れることから、包装用のフィルム、ボトル等に数多く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物も完全に酸素透過を防止するわけではなく、一定量の透過を許容する。

【0004】 そこで、かかるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を使用して、しかもより一層酸素バリアー性に優れた素材が要望されることとなる。

【0005】 本発明は、かかる事情に鑑みてより酸素バリアー性の優れた組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するため、本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）と酸化触媒から成る酸素バリアー性樹脂組成物を提供する。

【0007】 本発明に用いられる酸化触媒とは、EVOHの酸素酸化を促進させることにより、EVOHを浸透透過しようとする酸素をEVOHと反応させ、結果としてEVOHの酸素バリアー性を向上させるものであればよく、このような酸化触媒としては好ましくは遷移金属の化合物等から成る金属触媒が用いられる。このような遷移金属の場合、金属イオンが酸化状態から還元状態、還元状態から酸化状態へと遷移する過程で酸素とEVOHが反応することにより酸化触媒として作用すると考えられる。

【0008】 遷移金属としては、好ましくはCo、Mn、Fe、Cu、Ni、Ti、V、Cr等の金属が挙げられ、中でもCoが好ましく用いられる。これらの金属の化合物としては、有機酸の塩が用いられる。このような有機酸としては例えば、ステアリン酸、アセチルアセトン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、リノール酸、ナフテン酸等が挙げられる。

【0009】 また、本発明において酸化触媒としては、安価であること等の理由によりアルミニウム化合物を用いることもできる。

【0010】 本発明の組成物は、そのまま成形しても良いが、成形加工性を向上するため、他の樹脂と混合して使用することが望ましい。他の樹脂としては、例えばポ

リエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂等が例示できる。EVOHはこの樹脂分全体の4重量%以上を占めることが望ましい。

【0011】 本発明の組成物は、EVOH1重量部に対して、金属元素が 0.01×10^{-2} 重量部以上となる量混合することが望ましい。好ましくは 0.1×10^{-2} 重量部以上である。他の熱可塑性樹脂は0~100重量部である。

【0012】 本発明の組成物またはこれに他の樹脂を混合した組成物は、周知の熱による成形法で成形することができる。

【0013】 例えば、溶融押出成形法である。得られる成形物はシート状、もしくはパイプ状である。シート状成形物は袋もしくは容器の素材として食品等の包装に使用することができる。またパイプ状の成形物は両端を切断した後、この両端に金属製又は樹脂製の蓋を適用することにより、容器として使用できる。

【0014】 また、射出成形法により成形物を成形しても良い。射出成形法は周知の技術で、例えば、容器を成形することができる。

【0015】 また、中空成形法によりボトルを成形しても良い。中空成形に用いるバリソンまたはブリフォームは上述の溶融押出成形法または射出成形法によって得ることができる。

【0016】 なお、いずれの成形法においても、組成物から成る成形物の片側または両側に別の熱可塑性樹脂の層を設けることができる。別の熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、あるいはこれらの変性樹脂などが使用できる。

【0017】

【実施例】 以下に本発明を更に具体的に説明する。

【0018】

<実施例1>

エチレン含有率47モル%、ケン化率96%以上のEVOH1重量部に対して、コバルト元素が 0.025×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸コバルト（二価）、ポリエステル25重量部を混合し、樹脂温度270℃で射出成形してブリフォームを製造した。

【0019】 このブリフォームを用いて延伸中空成形してボトル材料1を製造した。中空成形時の樹脂温度は約90℃、延伸倍率は、縦（ボトル高さ/ブリフォーム高さ）1.9倍、横（ボトル径/ブリフォーム径）3.0倍であり、得られたボトルの平均肉厚は0.3mm、内容量900ml、表面積0.058m²である。

【0020】

<実施例2>

コバルト元素が 0.25×10^{-2} 重量部となる量のステ

アリン酸コバルト（二価）を用いた外は実施例1と同様にボトル試料2を製造した。

【0021】

<実施例3>

EVOH1重量部に対してコバルト元素が 0.1×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸コバルト（二価）、ポリエステル100重量部を混合し、樹脂温度270℃で射出成形して製造したブリフォームを用いた外は実施例1と同様にボトル試料3を製造した。

【0022】

<実施例4>

ステアリン酸コバルトの代わりにアルミニウム元素が 0.25×10^{-2} 重量部となる量のアルミニウムアセチルアセトネートを使用した外は実施例1と同様にボトル試料4を製造した。

【0023】

<実施例5>

ステアリン酸コバルトの代わりにアルミニウム元素が 0.25×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸アルミニウムを使用した外は実施例1と同様にボトル試料5を製造した。

*【0024】

<実施例6>

ステアリン酸コバルトの代わりにアルミニウム元素が 0.75×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸アルミニウムを使用した外は実施例1と同様にボトル試料6を製造した。

【0025】

<実施例7>

ステアリン酸コバルトの代わりに鉄元素が 0.25×10^{-2} 重量部となる量の鉄（三価）ジメチルジチオカルバメートを使用した外は実施例1と同様にボトル試料7を製造した。

【0026】

<比較例1>

酸化触媒を混合しなかった外は実施例1と同様に比較試料1を製造した。

【0027】ボトル試料1～7、比較試料1の酸素透過率をモコン法により経時的に測定した結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

試料	触媒	金属濃度 $\times 10^{-2}$ 部	酸素透過率				
			1日	2週	1月	2月	3月
ボトル試料1	Co	0.025	4.78	4.26	—	—	—
ボトル試料2	Co	0.25	6.20	2.17	0.51	0.12	0.09
ボトル試料3	Co	0.1	7.83	7.48	—	—	—
ボトル試料4	Al	0.25	5.39	5.22	—	—	—
ボトル試料5	Al	0.25	6.61	5.65	—	—	—
ボトル試料6	Al	0.75	4.43	4.07	—	—	—
ボトル試料7	Fe	0.25	1.65	1.91	—	—	—
比較試料1	—	—	8.30	8.31	8.37	8.26	8.29

表中、触媒は金属のみを示し、酸素透過率の単位は $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{atm}$ である。

【0029】

<実施例8>

多層射出成形法により三層のブリフォームを製造した。

50 内外層はポリエステル、中間層はEVOH1重量部に対

してコバルト元素が 0.01×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸コバルト（三価）を混合した組成物である。

【0030】このプリフォームを用いて延伸中空成形してボトル試料8を製造した。得られたボトルの平均肉厚は0.48mm（組成物層0.06mm）、内容量250ml、表面積0.03m²の扁平なボトルである。

【0031】

<実施例9>

ステアリン酸コバルトの代わりにアルミニウム元素が 0.01×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸アルミニウムを使用した外は実施例1と同様にボトル試料9を*

*製造した。

【0032】

<比較例2>

酸化触媒を混合しなかった外は実施例8と同様に比較試料2を製造した。

【0033】ボトル試料8、9、比較試料2の酸素透過率をモコン法により経時的に測定した結果を表2に示す。表中、触媒は金属のみを示し、酸素透過率の単位はml/m²・atmである。

【0034】

【表2】

試料	触媒	金属濃度 $\times 10^{-2}$ 部	酸素透過率					
			1日	1週	2週	1月	2月	4月
ボトル試料8	Co	0.01	0.81	0.55	0.52	0.60	0.57	0.51
ボトル試料9	Al	0.01	1.41	1.23	1.12	1.19	1.11	1.25
比較試料2	—	—	1.50	1.52	1.47	1.61	1.54	1.51

【0035】

<実施例10>

多層射出成形法により五層の容器を製造した。層構成は、外層から順に「ポリプロピレン/ポリオレフィン系接着性樹脂/EVOH1重量部に対しコバルト元素が 0.05×10^{-2} 重量部となる量のステアリン酸コバルトを混合した組成物/ポリオレフィン系接着性樹脂/ポリプロピレン」で、組成物層の厚みは0.06mm、総厚1mm、表面積0.018m²である。

※

※【0036】

<比較例3>

酸化触媒を混合しなかった外は実施例10と同様に比較試料3を製造した。

【0037】ボトル試料10、比較試料3の酸素透過率をモコン法により経時的に測定した結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

ボトル試料	触媒	金属濃度 $\times 10^{-2}$ 部	酸素透過率		
			5日	1月	8月
ボトル試料10	Co	0.05	0.56	0.47	0.47
比較試料3	—	—	0.79	0.82	0.72

表中、触媒は金属のみを示し、酸素透過率の単位はml/m²・atmである。

【0039】

【効果】以上のように、本発明によれば、酸素バリア性に優れたEVOH系組成物を得ることができる。

(5)

特開平4-211444

フロントページの続き

(72)発明者 大野 克之

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 古瀬 達雄

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内